Ueber einige Derivate

der

Paraxylol-Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Bernhard Pfotenhauer.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1877.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0238

Das Paraxylol ist zuerst von Glinzer und Fittig[1]) synthetisch durch Einwirkung von Natrium auf Monobromtoluol und Jodmethyl dargestellt worden. Freilich enthielt der so gewonnene Kohlenwasserstoff, den Glinzer und Fittig als „Methyltoluol" beschrieben und anfangs für identisch mit dem Xylol des Steinkohlentheeröls hielten, außer dem Paraxylol auch geringe Mengen von Orthoxylol, da zu seiner Darstellung direct das durch Einwirkung von Brom auf Toluol gewonnene Gemenge von Para- und Orthobromtoluol verwandt wurde.

V. Meyer[2]) stellte Paraxylol nach derselben synthetischen Methode aus Paradibrombenzol dar.

Im ganz reinen krystallisirten Zustande wurde der Kohlenwasserstoff zuerst von P. Jannasch[3]) aus krystallisirtem Parabromtoluol und Methyljodid durch Einwirkung von Natrium gewonnen, und ganz neuerdings hat derselbe Chemiker[4]) die näheren Bedingungen angegeben, unter welchen die Synthese aus Paradibrombenzol und Methyljodid am günstigsten verläuft.

Jannasch glaubt diese letztere Synthese als die beste Darstellungsmethode des Paraxylols empfehlen zu dürfen, selbst nachdem kürzlich von O. Jacobsen[5]) eine einfache Methode mitgetheilt worden ist, nach welcher völlig reines Paraxylol aus dem leicht und in beliebiger Menge zugänglichen Xylol des Steinkohlentheeröls abgeschieden werden kann.

In diesem Theerxylol wies schon Fittig[6]) das Paraxylol neben Metaxylol nach. O. Jacobsen[7]) zeigte, daß außerdem noch

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 136. S. 303.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1870. S. 753.
[3]) Zeitschr. f. Chemie 1871. S. 117.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 1877. S. 1356.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 1877. S. 1009.
[6]) Zeitschr. f. Chemie. 1869. S. 19.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 1877. S. 1010.

Orthoxylol darin enthalten sei und stellte zuerst Methoden fest, diese Kohlenwasserstoffe im reinen Zustande daraus zu isoliren.

Seine Methode zur Abscheidung des Paraxylols benutzt 1. die Schwerlöslichkeit dieses Kohlenwasserstoffs in gewöhnlicher Schwefelsäure, 2. die Schwerlöslichkeit der schön krystallisirenden Paraxylolschwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure, eventuell 3. die ausgezeichnete Krystallisirbarkeit des paraxylolschwefelsauren Natriums.

Ueber den Gehalt des Steinkohlentheerxylols an Paraxylol liegen zwar sehr abweichende Angaben vor. Es scheint aber keineswegs mitunter so gering zu sein, wie einige derselben vermuthen lassen. Natürlich muß aber ein Theerxylol, welches aus zunächst dargestellten sulfonsauren Salzen wieder abgeschieden wurde, an Paraxylol verhältnißmäßig arm sein, falls zur Lösung des Rohxylols gewöhnliche Schwefelsäure oder ein Gemenge derselben mit nur wenig rauchender Schwefelsäure verwendet wurde, und daraus mögen sich die Angaben erklären, die das Paraxylol als einen ganz untergeordneten Bestandtheil hinstellen.

Jedenfalls ist jetzt ein einfacher Weg gewiesen, auf welchem man sich beliebige Mengen reinen Paraxylols verschaffen kann, so daß auch die Derivate dieses Kohlenwasserstoffs leicht eingehender als bisher untersucht werden können.

Von diesen haben die Monoderivate in sofern ein besonderes Interesse, als sie keine Isomerien zulassen, vielmehr ihre Constitution von vornherein feststeht und für die Beurtheilung der Constitution mancher andrer Benzolderivate maßgebend werden kann.

Ich habe auf Veranlassung des Herrn Professor O. Jacobsen die Untersuchung einiger Derivate der Paraxylolschwefelsäure unternommen. Den Resultaten derselben füge ich der Vollständigkeit wegen noch die bereits von O. Jacobsen[1]) gegebene

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1877. S. 1009.

Beschreibung der Sulfonsäure selbst, ihres Baryum- und ihres Natriumsalzes hinzu.

Das Paraxylol oder vielmehr das reine paraxylolschwefelsaure Baryum, welches als Ausgangspunkt für die Darstellung der hier beschriebenen Derivate diente, wurde nach dem angegebenen Princip aus Theeröl gewonnen:

Steinkohlentheeröl, welches wesentlich zwischen 130 und 140° siedete, wurde zunächst mit concentrirter Natronlauge behandelt, dann wiederholt fractionirt, bis der zu verwendende Antheil fast vollständig zwischen 136 und 139° überging.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff wurde, um das Meta- und Orthoxylol zu entfernen, wiederholt mit überschüssiger gewöhnlicher Schwefelsäure, schließlich unter Anwendung gelinder Wärme behandelt. Als concentrirte Schwefelsäure fast nichts mehr löste, wurde das ungelöst Gebliebene nochmals fractionirt und nun erst mit wenig, dann mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure, gleichfalls unter schließlicher Anwendung von Wärme 2—3 Stunden lang tüchtig geschüttelt. Der Kohlenwasserstoff wurde fast vollständig gelöst, der nicht gelöste Theil war ein auch von rauchender Salpetersäure nicht angreifbares Paraffin und anscheinend etwas polymerisirtes Terpen. Die so gebildete Paraxylolschwefelsäure wurde durch Zusatz von wenig Wasser krystallisirt erhalten und war nach zweimaligem Umkrystallisiren aus warmer verdünnter Schwefelsäure so rein, daß der durch Erhitzen daraus erhaltene Kohlenwasserstoff bei 0° fast bis zum letzten Tropfen erstarrte.

Die noch Schwefelsäure einschließende krystallisirte Sulfonsäure wurde mit reinem kohlensaurem Baryum gesättigt und das Baryumsalz zur Darstellung der anderen Salze und der weiteren Derivate verwendet.

Die **Paraxylolschwefelsäure** $C_8 H_9 SO_3 H + 2 H_2O$ krystallisirt in großen Blättern oder langen flachen Prismen, die in Wasser äußerst leicht, in verdünnter Schwefelsäure erheblich weniger löslich sind.

Paraxylolschwefelsaures Baryum $(C_8\ H_9\ SO_3)_2\ Ba.$ scheidet sich beim Verdampfen und Erkalten seiner Lösungen, so lange diese noch Spuren von Isomeren enthalten, in Form harter, schneeweißer, undurchsichtiger Krusten ab. Beim langsamen Erkalten seiner völlig reinen Lösung erhält man das Salz entweder in kleinen, glänzenden Krystallschuppen, oder — bei geringerer Concentration der Lösung — in einzelnen, warzenförmigen Gruppen durchsichtiger, derberer Krystalle, deren Form sich wegen ihrer sehr dichten Verwachsung nicht näher bestimmen läßt.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 2,27 Theile bei 100° 5,53 Theile des Salzes.

Paraxylolschwefelsaures Natrium $C_8\ H_9 . SO_3\ Na + H_2\ O$, bildet wohlausgebildete, flache, in der Längsrichtung gestreifte Prismen, die von sehr beträchtlicher Größe erhalten werden können und dann leicht Mutterlauge einschließen. Bei gewöhnlicher Temperatur kann es ohne Verwitterung über Schwefelsäure getrocknet werden.

Paraxylolschwefelsaures Kalium $C_8\ H_9\ SO_3\ Ka + H_2\ O$, durch Umsetzung einer Lösung von reinem schwefelsauren Kalium und einer Lösung von paraxylolschwefelsaurem Baryum in Wasser erhalten, krystallisirt in großen runden Gruppen schön seidenglänzender Nadeln mit einem Molecul Krystallwasser. Es ist in Wasser leicht löslich. In trockner Luft verwittert es allmälig schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0,276 grm. des luftrockenen Salzes verloren, bei 130—140° getrocknet, 0,022 grm. Wasser

= 7,97 pC.,

während sich aus der obigen Formel 7,43 pC. berechnen.

Paraxylolschwefelsaures Kupfer, $(C_8\ H_9\ SO_3)_2\ Cu + 8 H_2\ O$, gleich dem vorigen Salze durch Umsetzung von paraxylolschwefelsaurem Baryum und reinem schwefelsauren Kupfer in wässeriger Lösung dargestellt. Es krystallisirt in großen triclinen Prismen von bläulicher Farbe, ist in Wasser leicht löslich und verwittert an trockner Luft.

0,354 grm. des Salzes verloren bei 130 - 140° 0,087 grm. Wasser

= 24,58 pC.

Die Formel verlangt 24,94 pC.

Paraxylolschwefelsaures Zink $(C_8 H_9 SO_3)_2 Zn + 10 H_2 0$, gleichfalls durch Umsetzung des Baryumsalzes mit reinem schwefelsauren Zink in wässeriger Lösung erhalten, krystallisirt in zolllangen, feinen, schön glänzenden Nadeln und hat die Eigenschaft der vorstehenden Salze, daß es leicht verwittert, mit diesen gemein.

Die Wasserbestimmung führte zu folgendem Resultat:

0,322 grm. krystallisirtes Salz verloren beim Trocknen bei 130—140° 0,0925 H_2 0

= 28,72 pC.

berechnet für:

$(C_8 H_9 SO_3)_2 Zn + 10 H_2 0$ 29,27 pC.

Um die Reinheit der obigen Salze zu constatiren, wurde aus einem Theil des entwässerten Natriumsalzes durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 190—195° das Paraxylol abgeschieden. Der gewaschene und getrocknete Kohlenwasserstoff erstarrte nach einmaligem Ueberdestilliren vollständig und schmolz bei genau 15°.

Schon eine verhältnißmäßig geringe Beimengung der Isomeren beeinträchtigt sehr wesentlich die Krystallisationsfähigkeit der paraxylolschwefelsauren Salze, und es erklärt sich daraus, daß eine Trennung der aus rohem Theerxylol erhaltenen sulfonsauren Salze bisher nicht ausgeführt wurde.

Die von Beilstein und Wahlforß[1]) beschriebenen Salze der „Xylolschwefelsäure" müssen die der Paraxylolschwefelsäure als nicht unwesentlichen Gemengtheil enthalten haben, da zur Darstellung der Sulfonsäure rauchende Schwefelsäure verwendet wurde. Freilich wissen wir aus den neuen Unter-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 133. S. 38.

suchungen von O. Jacobsen, daß die paraxylolschwefelsauren Salze darin von den Salzen dreier anderer Xylolsulfonsäuren, — einer Orthoxylol- und zweier Metaxylolschwefelsäuren — begleitet waren. Wesentlich aus paraxylolschwefelsauren Salzen müssen hingegen das Baryum- und das Kaliumsalz bestanden haben, welche Glinzer und Fittig[1]) aus der Sulfonsäure ihres noch Orthoxylol enthaltenden „Methyltoluols" erhielten.

Paraxylolschwefelsäurechlorid $C_8 H_9 . SO_2 Cl$. Staubig trockenes paraxylolschwefelsaures Natrium wurde in kleinen Antheilen mit je dem gleichen Gewichte Phosphorpentachlorid zusammen gerieben. Die Reaction trat sofort ein nach folgender Gleichung:

$$C_8 H_9 SO_3 Na + PCl_5 =$$
$$C_8 H_9 SO_2 Cl + POCl_3 + NaCl,$$

wobei sich die Masse mäßig erwärmte und verflüssigte. Nach einigen Stunden wurde die beim Erkalten theilweise erstarrte Masse vorsichtig unter Abkühlen mit Wasser behandelt, um das Chlornatrium und das Phosphoroxychlorid zu entfernen. Das Säurechlorid wurde dann in Aether gelöst, die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, worauf das zurückbleibende Chlorid in der Kälte erstarrte.

Es krystallisirt sehr schön in großen, flachen Prismen, deren Schmelzpunkt zwischen 24 und 26° liegt.

Ein Gemenge von isomeren Xylolsulfochloriden ist früher von Yssel de Schepper[2]), als eine gelbliche, ölige Flüssigkeit beschrieben worden.

Paraxylolschwefelsäure Amid $C_8 H_9 SO_3 NH_2$. Durch Behandlung von Säurechlorid mit Ammoniakflüssigkeit wurde das Amid dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser in zolllangen feinen Nadeln, welche in Aether und Alkohol ziemlich leicht, dagegen in Wasser sehr schwer löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 147 und 148°.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 136. S. 305.
[2]) Zeitschr. f. Chemie. 1865. S. 360.

Paraxylolschweflige Säure $C_8 H_{10} SO_2$. Nach den Verfahren von Otto und Schiller[1]) wurden kleine Theile Säurechlorid mit gleichen Mengen Wasser übergossen und Zinkstaub im Ueberfluß zugesetzt, gut verrieben, bis die Masse fest wurde, alsdann wurden weitere kleine Mengen so behandelt und schließlich das Ganze 10—12 Stunden lang der Einwirkung überlassen. Hiernach wurde das Gemisch zur Entfernung des Chlorzinks mit Wasser gut durchgeknetet, auf's Filter gebracht und gut ausgewaschen, darauf in einer Porzellanschaale im Wasser suspendirt und im Ueberschuß mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gelinde erwärmt. Das nun in der Lösung enthaltene und durch Filtration von dem gebildeten kohlensauren und überschüssigen Zink getrennte paraxylolschwefligsaure Natron wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, paraxylolschweflige Säure abgeschieden und aus Wasser umkrystallisirt.

Folgendes Schema erklärt den Vorgang:

$$2\,C_8 H_9 . SO_2 Cl + 2\,Zn = (C_8 H_9 . SO_2)_2 Zn + Zn Cl_2.$$

$$(C_8 H_9 . SO_2)_2 Zn + Na_2 CO_3 = 2\,C_8 H_9 . SO_2 Na + Zn CO_3.$$

Die paraxylolschweflige Säure krystallisirt in zu Büscheln vereinigten flachen Nadeln, ist in Wasser schwer, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt zwischen 84 und 85°.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1876. S. 1584 und: Inaugural-Dissertation, Rostock, 1876.